

(19) **FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY**

**PATENT**

(12) **Exclusion Patent**

(11) **DD 293 704**

**A5**

Granted per § 17 Par. 1  
Patent Statute of the GDR  
of 10.27.1983  
In accordance with the corresponding  
provisions in the Unification Treaty

6(61) H 05 H 1/26  
C 10 J 3/70  
C 10 G 9/42  
B 01 J 19/26

**GERMAN PATENT OFFICE**

Published in the version submitted by the Applicant

---

(21)	DD H 05 H / 339 695 0	(22)	04.12.90	(44)	09.05.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	see (73)
(72)	Dummersdorf, Hans-Ulrich, Dr. Dipl.-ing., DE
(73)	VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig, Bahnhofstrasse 3-5, O-7240 Grimme, DE

---

**(54) Method of quenching of hot reactive plasmas**

---

(55) Plasma pyrolysis; plasma reactor; quench; Laval nozzle; compression; expansion; cool down; recycle gas; supersonic speed

(57) The invention concerns a method for quenching of hot reactive plasmas. The method pertains to the intensive quenching of hot reactive plasma from plasma pyrolysis processes to prevent the breakdown of the hydrocarbons formed as the target products in the plasma reactor. By means of the solution of the invention, the quench process is substantially intensified, thereby greatly reducing in particular the breakdown of acetylene during the quench. According to the invention, the pyrolysis process gas moving in a separate circulation is compressed in a compression stage to a pressure of at least 0.2 MPa, then expanded in a Laval nozzle and accelerated to supersonic speed. The recycle gas, which has been accelerated and supercooled by the expansion, is mixed with the hot reactive plasma in a quench stage. The effects consist of a high mixing rate for the recycle gas, which is on the order of magnitude of that of the plasma, the viscosity of the pyrolysis gas is reduced by the supercooling, and the thermal gradient between quench gas and pyrolysis gas is increased. Thanks to the combined action of all effects, the quenching rate is increased and the acetylene breakdown reduced.

**Patent Claims:**

1. Method for quenching of hot reactive plasmas from plasma pyrolysis processes by a process-internal pyrolysis gas traveling in a separate circuit, characterized in that the recycle gas is accelerated by use of a Laval nozzle to supersonic speed and cooled down to a temperature below the ambient temperature.
2. Method per Claim 1, characterized in that the recycle gas is compressed to at least 0.2 MPa before entering the Laval nozzle.
3. Method per Claim 1, characterized in that the hot plasma is injected into the recycle gas leaving the Laval nozzle.

**Area of Application of the Invention**

The invention can be used in plasma chemistry, especially in plasma pyrolysis processes, for quenching of hot plasma.

**Characteristics of the known State of the Art**

Highly endothermal target products from plasma pyrolysis processes of various fossil raw materials, such as acetylene and ethylene, are considered to be kinetically determined intermediate products of a radically occurring reaction process in the plasma pyrolysis reactor, which possess a maximum concentration during the time of occurrence of the reaction process, at which the processes of formation and breakdown are briefly in equilibrium. Hydrocarbons formed initially in the pyrolysis plasma break down into soot and hydrogen in the further course of the process if the high plasma temperatures are maintained. To prevent this process, the high-temperature chemical equilibrium prevailing in the plasma must be frozen as abruptly as possible by subjecting the plasma to a high-speed quenching process when the target products are at maximum concentration.

The shorter the quench time, the fewer hydrocarbons break down into soot and hydrogen. The highest quench speeds at present can be achieved by injecting cold gas into the plasma jet.

In DD-WP 260621, a method is presented for gas quenching of pyrolysis plasmas, which is characterized in that process-internal pyrolysis gas is used instead of outside gases such as hydrogen, being blown into the hot plasma jet.

The quench rate achievable with this method is finite and bounded from above, since the thermal driving force between plasma and pyrolysis quench gas is determined by the pyrolysis quench gas, which is at ambient temperature or slightly elevated temperature. Secondly, the speed of the plasma leaving the plasma reactor is generally below that of the injected quench gas. This, as well as the high viscosity of the plasma, makes a quick mixing difficult.

In DD-WP 240841 the hydrodynamics of the gas quench process is improved by mechanical means, such as parts built into the quench apparatus, and in particular an

intensive quenching of the center of the hot plasma jet is achieved. In this way, the quench rate can be further increased.

However, with this solution as well, the maximum quench rate is bounded from above due to the unchanged stationary thermal driving force between plasma and quench gas, the same relations for the flow gas velocity, and the relatively high viscosities of the two components.

### **Purpose of the Invention**

The purpose of the invention is to minimize the quench time during plasma pyrolysis, thereby increasing the effectiveness of the overall process.

### **Presentation of the Essence of the Invention**

The basic problem of the invention is to diminish the factors which place an upward limit on the quench gas speed during plasma pyrolysis, such as the viscosity of the plasma and that of the recycle gas used as quenching agent, and at the same time to increase the momentum of the quench gas being mixed in and, thus, the mixing rate. The thermal driving force gradient between plasma and recycle gas should likewise be increased. Furthermore, one should improve the hydrodynamic conditions of the mixing.

According to the invention, the problem is solved by using a method for quenching of hot reactive plasmas from plasma pyrolysis processes by a process-internal pyrolysis gas traveling in a separate circuit, which is accelerated by use of a Laval nozzle to supersonic speed and cooled down to a temperature below the ambient temperature.

The recycle gas is compressed to at least 0.2 MPa before entering the Laval nozzle. Immediately after leaving the Laval nozzle, the recycle gas is injected into the hot plasma.

The mode of operation of the invention consists in that the pyrolysis gas traveling in the circuit, having a temperature above and near the ambient temperature, is compressed to at least 0.2 MPa, and a cool down to a temperature below the ambient temperature is achieved by subsequent expansion in a Laval nozzle. The flow rate upon leaving the Laval nozzle is above the speed of sound, so that the momentum of the supercooled recycled gas is very high. This fast-flowing, supercooled recycle gas is mixed with the hot reactive plasma leaving the plasma reactor, according to the invention.

Due to the high momentum of the supercooled recycle gas, the plasma jet is torn apart, combined with a high mixing rate.

The second effect achieved by the solution of the invention is that the thermal driving force between recycle gas and plasma is increased by supercooling of the recycle gas by the expansion in the Laval nozzle, resulting in a faster and more intensive temperature equalization between the two media.

A further effect is an increased thermal capacity of the circulating pyrolysis gas and, thus, a lower temperature of the gas mixture after the quench. Because of the low temperature of the supersonic recycle gas flow, the viscosity is reduced as compared to ambient temperature, which has positive impact on the mixing of plasma and recycle gas.

## Sample embodiment

In a plasma layout for plasma pyrolysis of coal in  $H_2$  plasma for production of 300,000 ton/year of acetylene, as well as hydrogen, ethylene and pyrolysis coke, [it] consists of fifty 10-MW plasmatrons with plasma reactor.

The pyrolysis gas obtained from brown coal has the following composition:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: 10 vol. %  
 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 5 vol. %  
 CO: 20 vol. %  
 H<sub>2</sub>: 65 vol. %

The pyrolysis coke load of the pyrolysis gas is 1-1.5 kg/Nm<sup>3</sup>. Inside this plasma layout, according to the invention, a pyrolysis gas circuit is implemented, in which a quantity of 300,000 Nm<sup>3</sup>/h of recycle gas travels. At a central compressor station, the circulating pyrolysis gas is compressed to a pressure of 0.3 MPa within the circulation by two-stage compression with intermediate cooling and then cooled down to a temperature of 325 K. The adiabatic exponent in the pyrolysis gas flow is  $\chi = 1.36$ , the speed of sound in the pyrolysis gas in the resting state is 532 m/s.

The compressed recycle gas flow is now divided among 50 plasma reactors and adiabatically expanded to a pressure of 0.12 MPa in a Laval nozzle for each of them in a quantity of 6000 Nm<sup>3</sup>/h per plasma reactor.

In this way, the pyrolysis parameters after the expansion have been changed in the following manner:

Speed of sound in the recycle gas: 443 m/s  
 Speed of circulation: 695 m/s  
 Temperature: 225 K.

Furthermore, the viscosity of the recycle gas has been reduced by around 20% compared to the value under normal conditions. Into this supercooled circulating stream flowing at supersonic speed, 6000 Nm<sup>3</sup>/h of reactive hot plasma from the plasma pyrolysis reactor with a temperature of 2200 K is injected for each plasma reactor.

Because the high speeds of plasma and supersonic recycle gas flow have comparable order of magnitude, and the viscosity of the recycle gas is greatly reduced compared to the ambient condition, there is an intensive mixing of both streams.

Because of the greater thermal driving force between plasma and recycle gas, the quench is improved and the temperature equalization is accelerated, especially in the initial contact phase.

A further positive effect is the higher energy uptake capability of the cold supersonic recycle gas flow and, thus, a lowering of the mix temperature, which is around 900 K. The quench process is much more effective overall, since the quench rate is increased by 10-20%, and the acetylene breakdown is lowered by around 3000 ton/s in terms of the production capacity of the layout, compared to traditional types of quenching.

After the quenching process, the pyrolysis gas (900 K, 0.12 MPa, 600,000 Nm<sup>3</sup>/h) is cooled down by recuperation of waste heat, the pyrolysis coke is eliminated by cyclones

and other suitable solid separators, and 300,000 Nm<sup>3</sup>/h is removed from the pyrolysis gas flow for further processing.

The other 300,000 Nm<sup>3</sup>/h is a second partial flow which is returned to the Laval nozzle in the circulation through the aforementioned compression.

However, it is also possible to remove the partial flow for further processing after the compression stage.

Another advantage of the invented method is that the hardware expense for implementing the method by simple means is very low and it guarantees a safe operation of the quench stage.

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 704 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) H 05 H 1/26  
C 10 J 3/70  
C 10 G 9/42  
B 01 J 19/26

## DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD H 05 H / 339 695 0

(22) 12.04.90

(44) 05.09.91

(71) siehe (73)

(72) Dummersdorf, Hans-Ulrich, Dr. Dipl. Ing., DE

(73) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig, Bahnhofstraße 3-5, D - 7240 Grimma, DE

(54) Verfahren zur Quenchung von heißen reaktiven Plasmen

(55) Plasmapyrolyse; Plasmareaktor; Quench; Lavaldüse; Kompression; Entspannung; Abkühlung; Kreislaufgas; Überschallgeschwindigkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Quenchung von heißen reaktiven Plasmen. Das Verfahren bezieht sich auf die Intensivquenchung von heißen reaktiven Plasmen aus Plasmapyrolyseprozessen zur Verhinderung des Zerfalls der als Zielprodukte im Plasmareaktor gebildeten Kohlenwasserstoffe. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Lösung wird der Quenchprozeß wesentlich intensiviert und dadurch insbesondere der Acetylenzerfall beim Quench stark reduziert. Erfindungsgemäß wird in einem separaten Kreislauf umlaufendes prozeßelgenes Pyrolysegas in einer Kompressionsstufe auf einen Druck von mindestens 0,2 MPa verdichtet, anschließend in einer Lavaldüse entspannt und auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Das durch die Entspannung beschleunigte und unterkühlte Kreislaufgas wird in einer Quenchstufe mit dem heißen reaktiven Plasma vermischt. Die Effekte bestehen in einer hohen Einmischgeschwindigkeit des Kreislaufgases, die in der Größenordnung der des Plasmas liegt, in der durch die Unterkühlung verminderten Viskosität des Pyrolysegases sowie in der Erhöhung des thermischen Gradienten zwischen Quench- und Pyrolysegas. Durch die kombinierten Wirkungen aller Effekte wird die Quenchgeschwindigkeit erhöht und der Acetylenzerfall reduziert.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

-1- 293 704

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Quenchung von heißen reaktiven Plasmen aus Plasmapyrolyseprozessen durch ein in einem separaten Kreislauf umlaufendes prozeßeigenes Pyrolysegas, dadurch gekennzeichnet, daß unter Verwendung einer Lavalldüse das Kreislaufgas auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und auf eine Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kreislaufgas vor Eintritt in die Lavalldüse auf mindestens 0,2 MPa verdichtet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße Plasma in das die Lavalldüse verlassende Kreislaufgas eingedüst wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung kann in der Plasmachemie, speziell bei Plasmapyrolyseprozessen, zur Quenchung von heißen Plasmen angewendet werden.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Hochendotheame Zielprodukte aus Plasmapyrolyseprozessen verschiedener fossiler Rohstoffe, wie Acetylen und Ethylen, sind als kinetisch determinierte Zwischenprodukte eines radikalisch ablaufenden Reaktionsprozesses im Plasmapyrolysereaktor aufzufassen, die ein zeitliches Maximum ihrer Konzentration im Verlauf des Reaktionsprozesses besitzen, bei welchem die Bildungs- und Zerfallsprozesse sich kurzzeitig im Gleichgewicht befinden. Kohlenwasserstoffe, die im Pyrolyseplasma zunächst gebildet worden sind, zerfallen bei Aufrechterhaltung der hohen Plasmatemperaturen im weiteren Prozeßverlauf in Ruß und Wasserstoff. Zur Verhinderung dieses Prozesses muß das im Plasma vorliegende chemische Hochtemperaturgleichgewicht möglichst schlagartig eingefroren werden, indem das Plasma einem Hochgeschwindigkeitsquenchprozeß am Konzentrationsmaximum der Zielprodukte unterzogen wird.

Je kürzer die Quenchzeit ist, um so weniger Kohlenwasserstoffe zerfallen dabei in Ruß und Wasserstoff.

Die derzeit höchsten Quenchgeschwindigkeiten lassen sich durch Eindüsen von Kaltgas in den Plasmastrahl erzielen.

In DD-WP 260621 wird ein Verfahren zur Gasquenchung von Pyrolyseplasmen vorgestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß statt Fremdgases, wie Wasserstoff, prozeßeigenes Pyrolysegas verwendet wird, welches in den heißen Plasmastrahl geblasen wird.

Die mit diesem Verfahren erreichbare Quenchgeschwindigkeit ist endlich und nach oben begrenzt, da die thermische Triebkraft zwischen Plasma und Pyrolysequenchgas infolge des bei Umgebungstemperatur bzw. leicht erhöhter Temperatur vorliegenden Pyrolysequenchgases festliegt. Zum zweiten liegt die Geschwindigkeit des den Plasmastrahl verlassenden Plasmas meist unter der des eingedüsten Quenchgases. Dadurch wird in Verbindung mit der hohen Viskosität des Plasmas eine schnelle Vermischung erschwert.

Im DD-WP 240841 wird die Hydrodynamik des Gasquenchprozesses durch mechanische Mittel, wie Einbauten im Quenchapparat, verbessert und insbesondere ein intensiver Quench des heißen Plasmastrahlzentrums erreicht. Dadurch läßt sich die Quenchgeschwindigkeit weiter steigern.

Jedoch ist auch bei dieser Lösung die maximale Quenchgeschwindigkeit infolge der unverändert festliegenden thermischen Triebkraft zwischen Plasma und Quenchgas, der gleichen Strömungsgeschwindigkeitsrelationen und der relativ hohen Viskositäten der beiden Komponenten nach oben begrenzt.

**Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung ist es, die Quenchzeit bei der Plasmapyrolyse zu minimieren, um somit eine Effektivitätserhöhung des Gesamtprozesses herbeizuführen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die die Quenchgeschwindigkeit bei der Plasmapyrolyse nach oben begrenzenden Faktoren, wie die Viskosität des Plasmas und des Kreislaufgases als Quenchmittel, zu vermindern, gleichzeitig den Impuls des einzumischenden Quenchgases zu erhöhen und damit die Vermischungsgeschwindigkeit. Das thermische Triebkraftgefälle zwischen Plasma und Kreislaufgas soll dabei ebenfalls vergrößert werden.

Des weiteren gilt es, eine Verbesserung der hydrodynamischen Bedingungen der Vermischung hervorzuufen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Quenchung von heißen reaktiven Plasmen aus Plasmapyrolyseprozessen durch ein im separaten Kreislauf umlaufendes prozeßeigenes Pyrolysegas, welches unter Verwendung einer Lavalldüse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und auf eine Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur abgekühlt wird, zum Einsatz kommt.

Das Kreislaufgas wird vor Eintritt in die Lavalldüse auf mindestens 0,2 MPa verdichtet. Unmittelbar nach dem Verlassen der Lavalldüse wird das Kreislaufgas in das heiße Plasma eingedüst.

Die Wirkungsweise der Erfindung besteht darin, daß das im Kreislauf umlaufende Pyrolysegas, welches eine Temperatur oberhalb und nahe der Umgebungstemperatur besitzt, auf mindestens 0,2 MPa verdichtet wird und durch die anschließende

-2- 293 704

Entspannung in einer Lavaldüse eine Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur erreicht. Die Strömungsgeschwindigkeit beim Verlassen der Lavaldüse liegt oberhalb der Schallgeschwindigkeit, womit der Impuls des unterkühlten Kreislaufgases sehr hoch ist. Dieses schnellströmende, unterkühlte Kreislaufgas wird erfindungsgemäß mit dem den Plasmareaktor verlassenden heißen reaktiven Plasma vermischt. Infolge des hohen Impulses des unterkühlten Kreislaufgases kommt es zu einem Zerreißen des Plasmastrahles, verbunden mit einer hohen Vermischungsgeschwindigkeit. Der zweite Effekt, der durch die erfindungsgemäße Lösung erzielt wird, besteht darin, daß durch Unterkühlung des Kreislaufgases durch die Entspannung in der Lavaldüse die thermische Triebkraft zwischen Kreislaufgas und Plasma vergrößert wird, was zu einem schnelleren und intensiveren Temperaturausgleich zwischen beiden Medien führt. Ein weiterer Effekt besteht in einer erhöhten Wärmekapazität des umlaufenden Pyrolysegases und damit einer niedrigeren Temperatur der Gasmischung nach dem Quench. Infolge der niedrigen Temperatur der Überschallkreislaufgasströmung wird eine gegenüber der Umgebungstemperatur reduzierte Viskosität erreicht, was sich positiv auf die Vermischung von Plasma und Kreislaufgas auswirkt.

#### Ausführungsbeispiel

In einer Plasmaanlage zur Plasmapyrolyse von Kohle im  $H_2$ -Plasma zur Erzeugung von 300 000 t/a Acetylen, sowie Wasserstoff, Ethylen und Pyrolysekoks, besteht aus fünfzig 10-MW-Plasmatröns mit Plasmareaktor. Das aus Braunkohle gewonnene Pyrolysegas weist folgende Zusammensetzung auf:

$C_2H_2$ : 10 Vol.-%  
 $C_2H_4$ : 5 Vol.-%  
 $CO$ : 20 Vol.-%  
 $H_2$ : 65 Vol.-%

Die Pyrolysekoksbelastung des Pyrolysegases beträgt 1 ... 1,5 kg/Nm<sup>3</sup>. Innerhalb dieser Plasmaanlage wird erfindungsgemäß ein Pyrolysegasstrom realisiert, in welchem eine Menge von 300 000 Nm<sup>3</sup>/h Kreislaufgas umläuft. In einer zentralen Kompressorstation wird innerhalb des Kreislaufes das umlaufende Pyrolysegas durch zweistufige Verdichtung mit Zwischenkühlung auf einen Druck von 0,3 MPa verdichtet und in der Nachkühlung auf eine Temperatur von 325 K abgekühlt. Der Adiabatenexponent im Pyrolysegasstrom ist  $\chi = 1,38$ , die Schallgeschwindigkeit im Pyrolysegas im Ruhezustand beträgt 632 m/s.

Der verdichtete Kreislaufgasstrom wird nunmehr auf 50 Plasmareaktoren aufgeteilt und in einer Menge von 6000 Nm<sup>3</sup>/h je Plasmareaktor jeweils in einer Lavaldüse auf einen Druck von 0,12 MPa adiabatisch entspannt. Dadurch liegen die Pyrolyseparameter in folgender Weise verändert nach der Entspannung vor:

Schallgeschwindigkeit im Kreislaufgas: 443 m/s  
Kreislaufgeschwindigkeit: 695 m/s  
Temperatur: 225 K.

Weiterhin wird die Viskosität des Kreislaufgases auf etwa 20 % gegenüber dem Wert bei Normalbedingungen abgesenkt. In diesen unterkühlten, mit Überschallgeschwindigkeit strömenden Kreislaufgasstrom werden je Plasmareaktor 6000 Nm<sup>3</sup>/h reaktives heißes Plasma aus dem Plasmapyrolyseaktor mit einer Temperatur von 2200 K eingedüht. Infolge der Größenordnungsmäßig vergleichbaren hohen Geschwindigkeiten von Plasma und Überschallkreislaufgasströmung sowie der gegenüber dem Umgebungszustand stark abgesenkten Viskosität des Kreislaufgases kommt es zu einer intensiven Vermischung beider Ströme.

Durch die größere thermische Triebkraft zwischen Plasma und Kreislaufgas wird der Quench verbessert und der Temperaturausgleich besonders in der Anfangsphase des Kontaktes beschleunigt.

Eine weitere positive Wirkung besteht im höheren Energieaufnahmevermögen der kalten Überschallkreislaufgasströmung und damit eine Absenkung der Mischtemperatur, die sich bei ca. 900 K einstellt.

Der Quenchprozeß wird insgesamt durch die um 10 ... 20 % gesteigerte Quenchgeschwindigkeit wesentlich effektiver und der Acetylenzerfall bezogen auf die Produktionskapazität der Anlage gegenüber herkömmlichen Quencharten um ca. 3000 t/a gesenkt.

Nach dem Quenchprozeß wird das Pyrolysegas (800 K; 0,12 MPa; 600 000 Nm<sup>3</sup>/h) durch rekuperative Abwärmenutzung abgekühlt, über Zykline und weitere geeignete Feststoffabscheider von Pyrolysekoks befreit und aus dem Pyrolysegasstrom 300 000 Nm<sup>3</sup>/h in die Weiterverarbeitung ausgekreist.

Die anderen 300 000 Nm<sup>3</sup>/h als zweiter Teilstrom werden im Kreislauf über die schon erwähnte Kompression wieder der Lavaldüse zugeführt.

Es ist jedoch auch möglich, die Auskreisung des Teilstromes zur Weiterverarbeitung nach der Kompressionsstufe durchzuführen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß der apparative Aufwand zur Durchführung des Verfahrens mit einfachen Mitteln sehr gering ist und einen sicheren Betrieb der Quenchstufe garantiert.